

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000021573
PUBLICATION DATE : 21-01-00

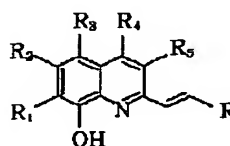
APPLICATION DATE : 29-06-98
APPLICATION NUMBER : 10196514

APPLICANT : CANON INC;

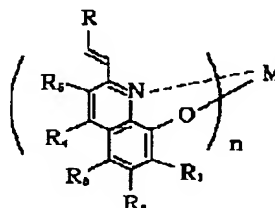
INVENTOR : MASHITA SEIJI;

INT.CL. : H05B 33/14 C09K 11/06 H05B 33/22

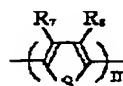
TITLE : ORGANIC LIGHT EMITTING ELEMENT



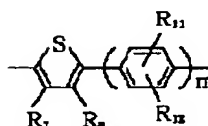
I



II



III



IV

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To diversify a light emitting wave length in high luminance and to provide various light emitting hues by including at least one kind of an organic compound and a metallic complex excellent in a light emitting characteristic at least in one layer of layers composed of an organic compound of a light emitting element.

SOLUTION: At least one kind selected from a compound expressed by formula I and a metallic complex expressed by formula II is included at least in one layer of a light emitting element composed of an organic compound. In formula I and formula II, R₁ to R₅ are each a hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, aryl group, heterocyclic group, aliphatic carbonyl group, aromatic carbonyl group, heterocyclic carbonyl group and nitro group. M is a metal. R is selected from groups expressed by formula III and formula IV. In formula III and formula IV, R₇ and R₈ are each a hydrogen atom, alkyl group and aryl group; and R₁₁ and R₁₂ are each a hydrogen atom, halogen atom, nitro group and primary or secondary aliphatic amino group. The thickness of an organic layer is desirably thinner than 2 μm.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-21573
(P2000-21573A)

(43) 公開日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|-------------------------------|-------|---------------|-------------|
| H 0 5 B 33/14 | | H 0 5 B 33/14 | B 3 K 0 0 7 |
| C 0 9 K 11/06 | 6 3 0 | C 0 9 K 11/06 | 6 3 0 |
| | 6 6 0 | | 6 6 0 |
| H 0 5 B 33/22 | | H 0 5 B 33/22 | B |
| | | | D |
| 審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 31 頁) | | | |

(21) 出願番号 特願平10-196514

(22) 出願日 平成10年6月29日 (1998.6.29)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 上野 和則

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 妹尾 章弘

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100069017

弁理士 渡辺 徳廣

最終頁に続く

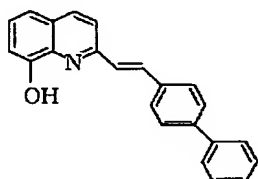
(54) 【発明の名称】 有機発光素子

(57) 【要約】

【課題】 高輝度の光出力を有し、極めて耐久性のある有機発光素子を提供する。

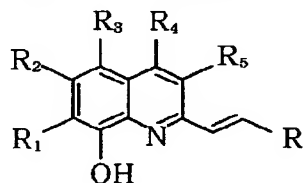
【解決手段】 一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物からなる層を少なくとも有する発光素子において、前記有機化合物からなる層のうち少なくとも一層が下記構造式で示される化合物を含む有機発光素子。

【化1】

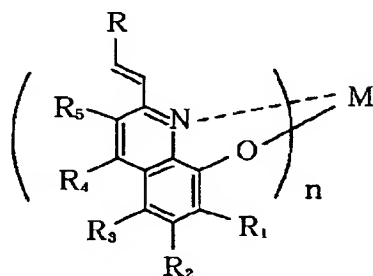


【特許請求の範囲】

【請求項1】 一对の電極と、該一对の電極間に挟持された一または複数の有機化合物からなる層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物からなる層のうち少なくとも一層が下記一般式〔1〕で示される



〔1〕



〔2〕

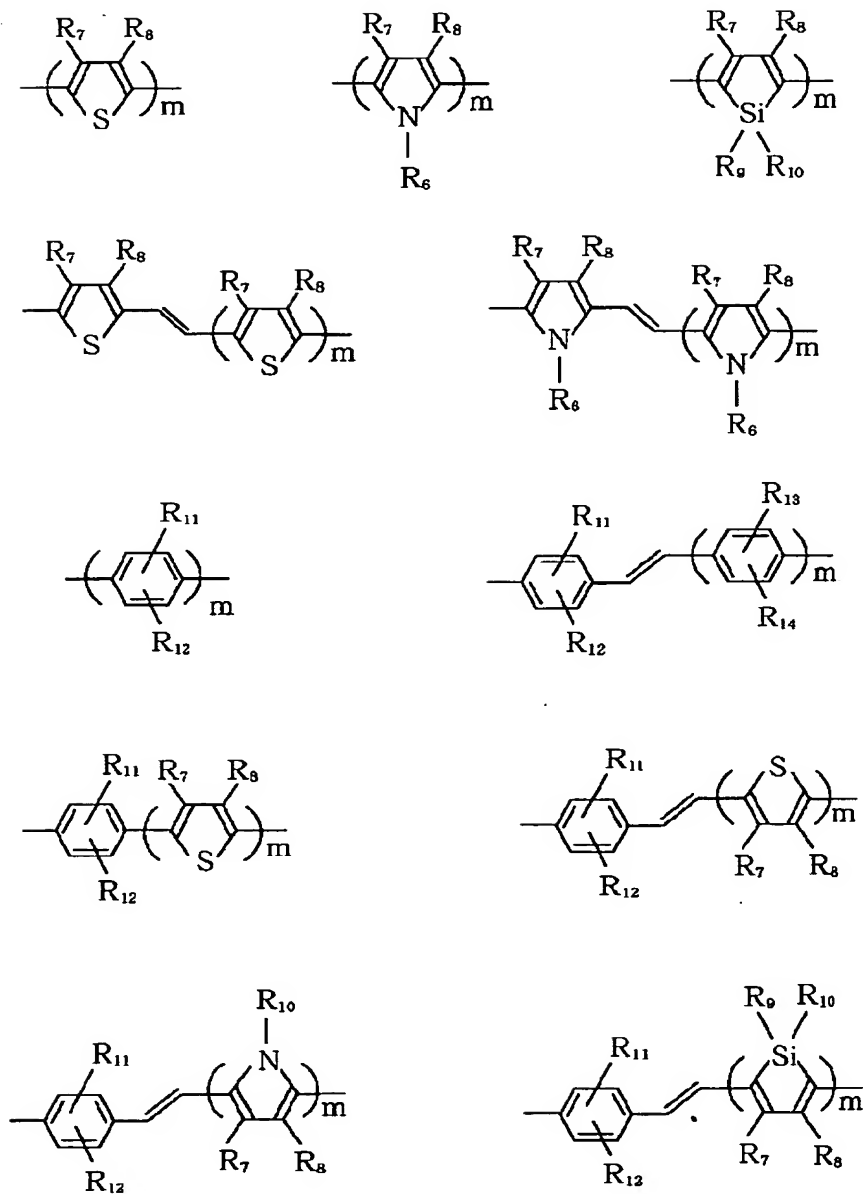
(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、脂肪族カルボニル基、芳香族カルボニル基、複素環カルボニル基またはニトロ基を表わし、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 は

化合物および一般式〔2〕で示される金属錯体から選ばれた少なくとも一種を含有することを特徴とする有機発光素子。

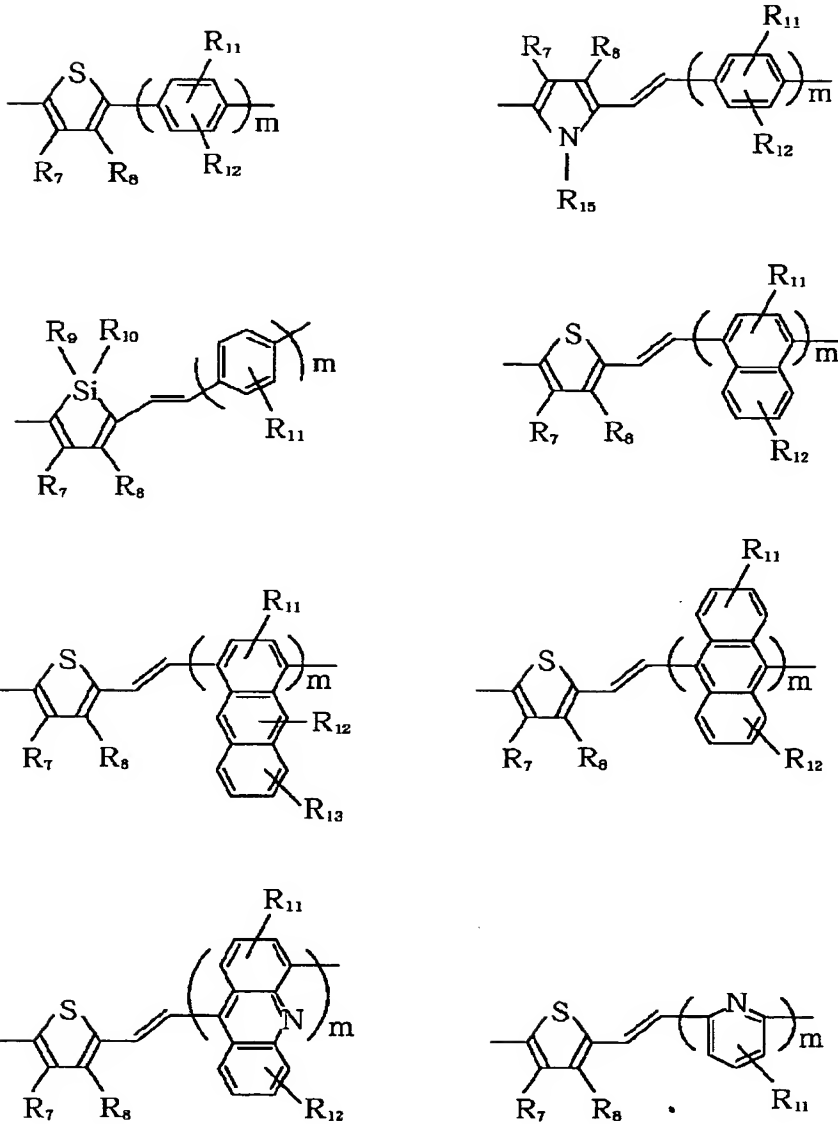
【化1】

すべて同じであってもよく、または異なってもよい。 M は金属を表し、 n は配位数を表す。 R は下記の構造からなる基の群の中から選択される基を表す。

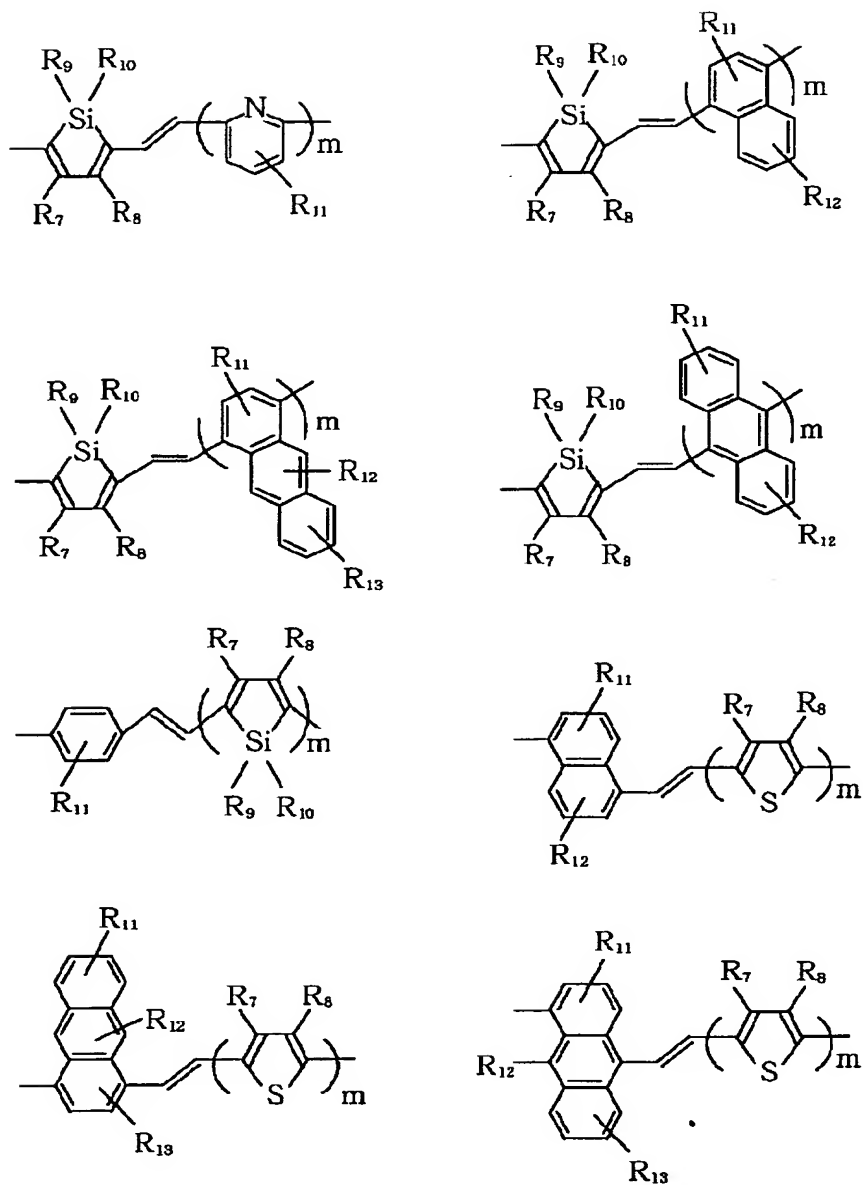
【化2】



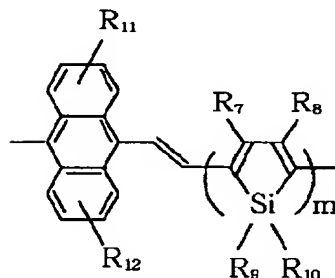
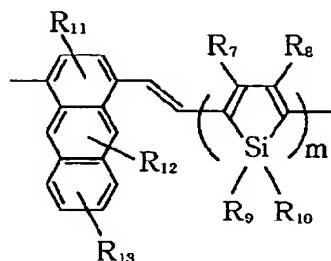
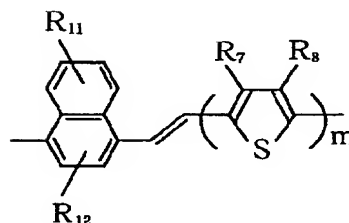
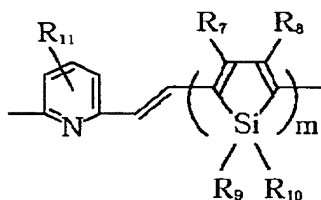
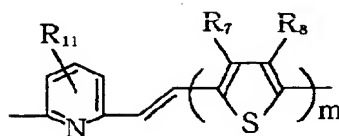
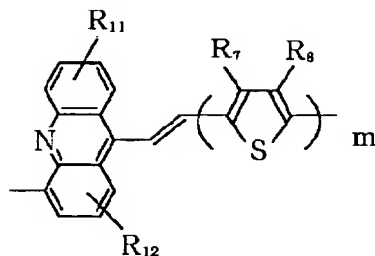
【化3】



【化4】



【化5】



但し、 R_6 は水素原子、アルキル基、アラルキル基を表し、 R_7 、 R_8 は水素原子、アルキル基、アリアル基、アラルキル基、ハロゲン原子またはニトロ基を表わし、両者とも同じでもよく異なってもよい。 R_9 、 R_{10} は水素原子、アルキル基またはアラルキル基を表し、両者とも同じでもよく異なってもよい。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、一級または二級の脂肪族アミノ基、一級または二級の芳香族アミノ基、脂肪族カルボニル基、芳香族カルボニル基、直鎖または分岐アルキル基、置換または無置換の芳香族基、置換または無置換の複素環基を表わし、全てが異なってもよく、一部異なってもよい。また、 m は1～20の整数を表す。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発光性物質からなる発光層を有し、電荷を注入することにより容易にエネルギーの取り出しが可能な有機発光素子に関する。

【0002】詳しくは従来の白熱灯、蛍光灯あるいは無機発光ダイオード等と異なり、大面積、薄型、軽量、高速動作、完全な固体デバイスという特徴を有し、高度な要求を満たす可能性のある有機発光ダイオード素子（有機LED）に関する。

【0003】

【従来の技術】有機材料の電界発光現象は1963年にポープ（Pope）らによってアントラセン単結晶で観測され（J. Chem. Phys. 38（1963）2042）、それに続き1965年にヘルフリッヒ（Helfinch）とシュナイダー（Schneider）は注入効率の良い溶液電極系を用いる事により比較的強い注入型ELの観測に成功している（Phys. Rev. Lett. 14（1965）229）。

【0004】それ以来、米国特許3,172,862号、米国特許3,173,050号、米国特許3,710,167号、J. Chem. Phys. 44（1966）2902、J. Chem. Phys. 50（1969）14364、J. Chem. Phys. 58（1973）1542、あるいはChem. Phys. Lett. 36（1975）345等に報告されている様に、共役の有機ホスト物質と縮合ベンゼン環を持つ共役の有機活性化剤とで有機発光性物質を形成した研究が行われた。ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、テトラセン、ピレン、ベンゾピレン、クリセン、ピセン、カルバゾール、フルオレン、ビフェニル、ターフェニル、トリフェニレンオキサイド、ジハロビフェニル、トランススチルベン及び1,4-ジフェニルブタジエン等が

有機ホスト物質の例として示され、アンスラセン、テトラセン、及びペンタセン等が活性化剤の例として挙げられた。しかしこれらの有機発光性物質はいずれも1 μm 以上をこえる厚さを持つ単一層として存在し、発光には高電界が必要であった。この為、真空蒸着法による薄膜素子の研究が進められた(例えばThin Solid Films 94 (1982) 171, Polymer 24 (1983) 748, Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) L773)。しかし、薄膜化は駆動電圧の低減には有効ではあったが、実用レベルの高輝度の素子を得るには至らなかった。

【0005】しかし、タン(Tang)らは(Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 913あるいは米国特許4,356,429号)、陽極と陰極との間に2つの極めて薄い層(電荷輸送層と発光層)を真空蒸着で積層した有機LED素子を考案し、低い駆動電圧で高輝度を実現した。この種の積層型有機LEDデバイスはその後活発に研究され、例えば特開昭59-194393号公報、米国特許4,539,507号、特開昭59-194393号公報、米国特許4,720,432号、特開昭63-264692号公報、Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 1467、特開平3-163188等に記載されている。

【0006】また、更にJpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L269, L713には、キャリア輸送と発光の機能を分離した3層構造の有機LED素子が報告されており、発光色を決める発光層の色素の選定に際してもキャリア輸送性能の制約が緩和され選択の自由度がかなり増し、更には中央の発光層にホールと電子(あるいは励起子)を有効に閉じ込めて発光の向上をはかる可能性も示唆される。

【0007】積層型有機LED素子の作成には、一般に真空蒸着法が用いられているが、キャスト法によってもかなりの明るさの素子が得られる事が報告されている(例えば、第50回応物学会学術講演会講演予稿集1006 (1989)及び第50回応物学会学術講演会講演予稿集1041 (1990))。

【0008】更には、ホール輸送化合物としてポリビニルカルバゾール、電子輸送化合物としてオキサジアゾール誘導体及び発光体としてクマリン6を混合した溶液から浸漬塗布法で形成した混合1層型有機LED素子でもかなり高い発光効率を得られる事が報告されている(例えば、第38回応物関係連合講演会講演予稿集1086 (1991))。上述の様に有機LEDデバイスにおける最近の進歩は著しく広汎な用途の可能性を示唆している。

【0009】しかしそれらの研究の歴史はまだ浅く、未だその材料研究やデバイス化への研究は十分なされていない。現状では更なる高輝度の光出力や長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気気体や湿気などによる劣化等の耐久性の面に未だ問題がある。更にはフルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合の青、緑、赤の発光色相を精密に選択できる為の発光波長の多様化等の問題も未だ十分に解決されていない。

【0010】

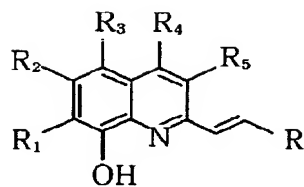
【発明が解決しようとする課題】本発明は、この様な従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、第一に極めて高輝度の光出力を有する有機発光素子を提供する事にある。第二に発光波長に多様性があり、種々の発光色相を呈するとともに極めて耐久性のある有機発光素子を提供する事にある。第三に製造が容易でかつ比較的安価に提供できる有機発光素子を提供する事にある。

【0011】

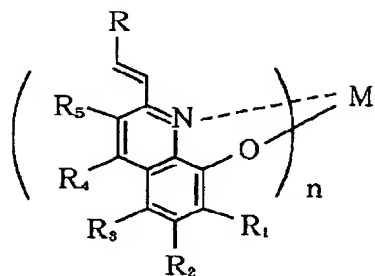
【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物からなる層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物からなる層のうち少なくとも一層が下記一般式[1]で示される化合物および一般式[2]で示される金属錯体から選ばれた少なくとも一種を含有することを特徴とする有機発光素子である。

【0012】

【化6】



[1]



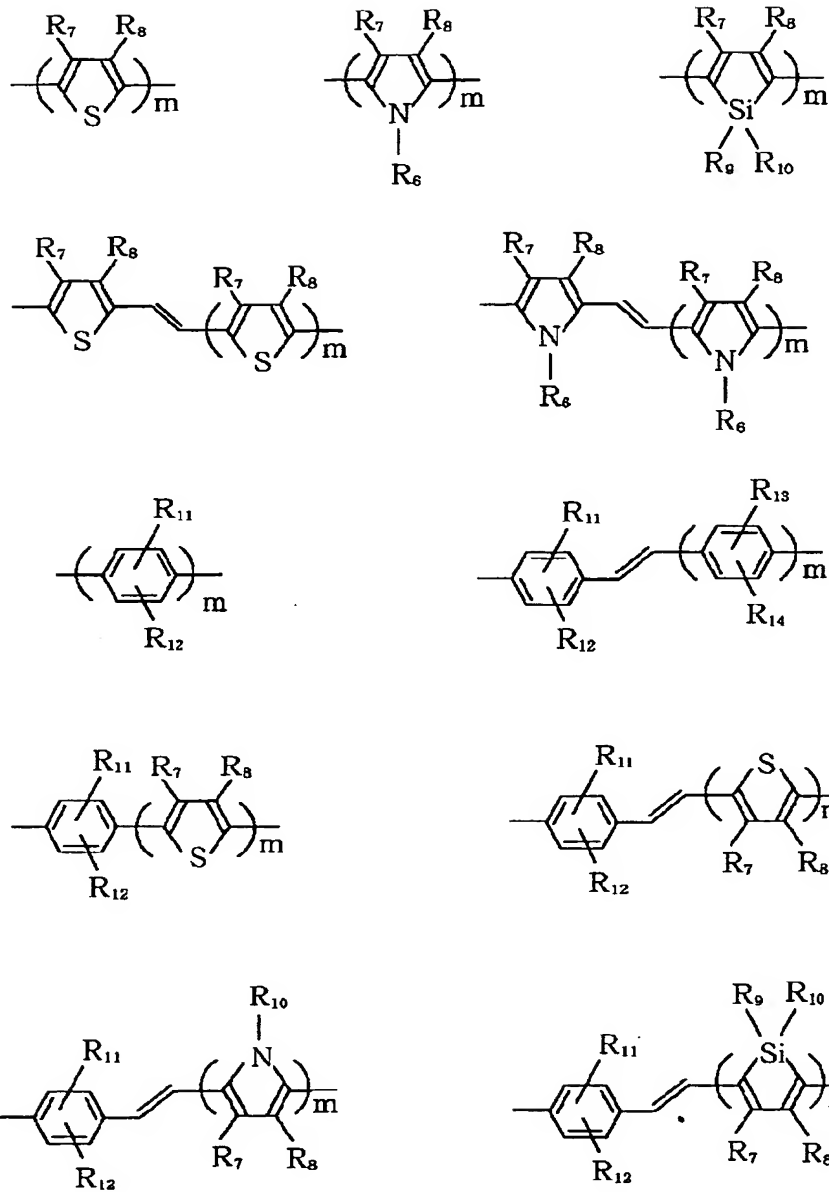
[2]

【0013】(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、脂肪族カルボニル基、芳香族カルボニル基、複素環カルボニル基またはニトロ基を表わし、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 はすべて同じであってもよく、または異

なっているもよい。Mは金属を表し、nは配位数を表す。Rは下記の構造からなる基の群の中から選択される基を表す。

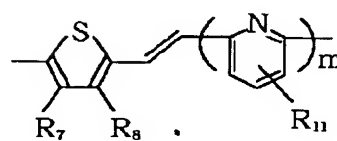
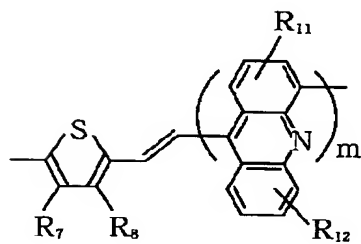
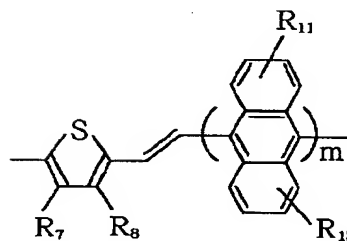
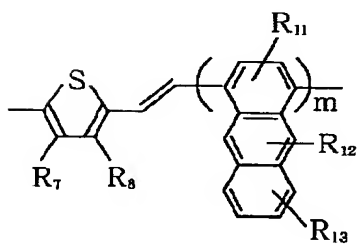
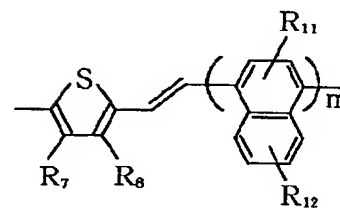
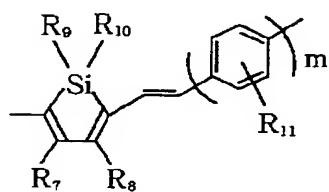
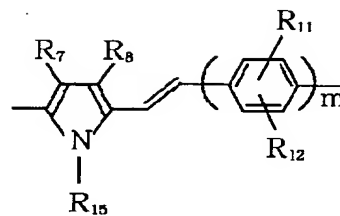
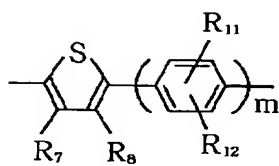
【0014】

【化7】



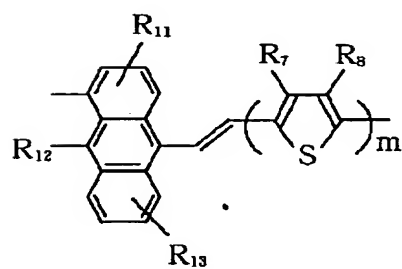
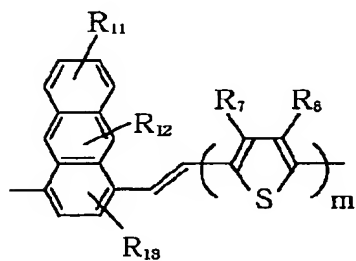
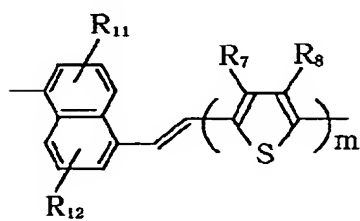
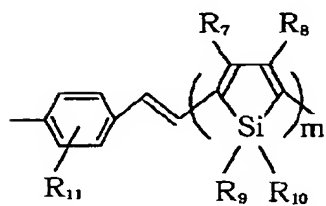
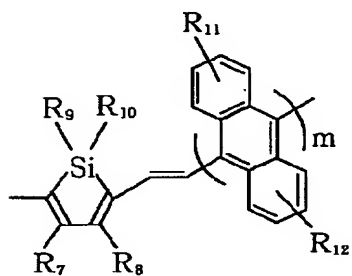
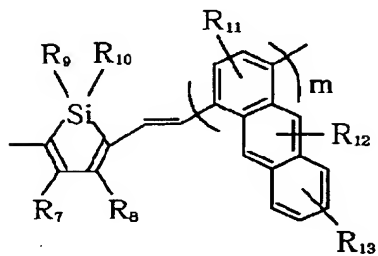
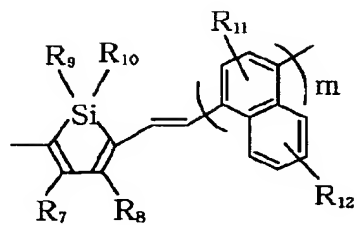
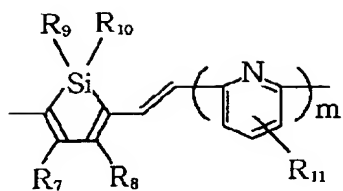
【0015】

【化8】



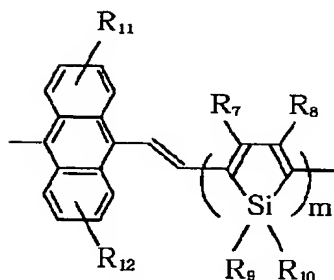
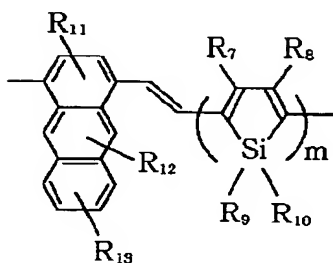
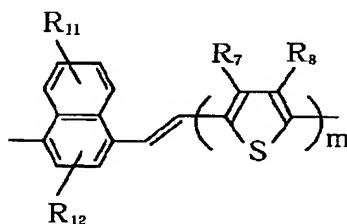
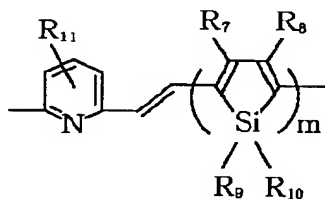
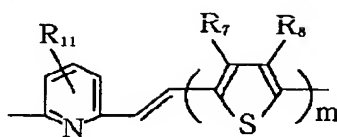
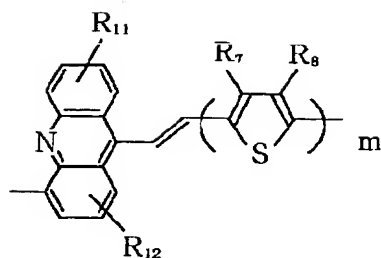
【0016】

【化9】



【0017】

【化10】



但し、 R_6 は水素原子、アルキル基、アラルキル基を表し、 R_7 、 R_8 は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子またはニトロ基を表わし、両者とも同じでもよく異なってもよい。

【0018】 R_9 、 R_{10} は水素原子、アルキル基またはアラルキル基を表し、両者とも同じでもよく異なってもよい。

【0019】 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、一級または二級の脂肪族アミノ基、一級または二級の芳香族アミノ基、脂肪族カルボニル基、芳香族カルボニル基、直鎖または分岐アルキル基、置換または無置換の芳香族基、置換または無置換の複素環基を表わし、全てが異なってもよく、一部異

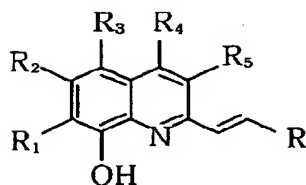
なっているもよい。また、 m は1～20の整数を表す。）

【0020】

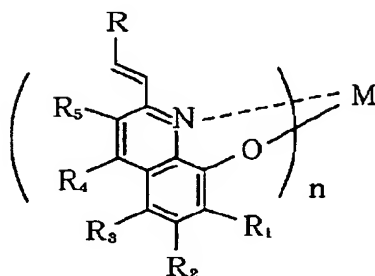
【発明の実施の形態】本発明の有機発光素子は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物からなる層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物からなる層のうち少なくとも一層が下記一般式〔1〕で示される化合物および一般式〔2〕で示される金属錯体から選ばれた少なくとも一種を含有することを特徴とする。

【0021】

【化11】



[1]



[2]

【0022】一般式[1]および[2]中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、脂肪族カルボニル基、芳香族カルボニル基、複素環カルボニル基またはニトロ基を表わし、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅はすべて同じであってもよく、または異なってもよい。

【0023】より詳しくは、アルキル基としては直鎖状または分岐状のアルキル基であり、その様な例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基などの直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、ターブチル基などの分岐アルキル基が挙げられる。

【0024】アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アンスラニル基などの無置換の単環および縮合環、およびアルキル基、ハロゲン基、ニトロ基、1級または2級アミノ基、脂肪族カルボニル基、芳香族カルボニル基などが置換した芳香族単環化合物や芳香族縮合環などが挙げられる。

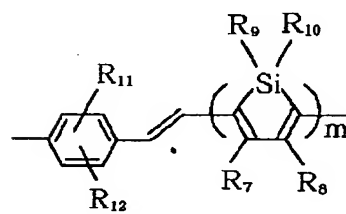
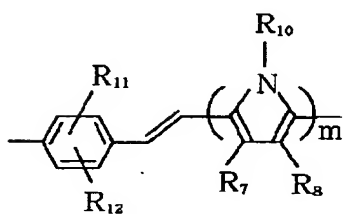
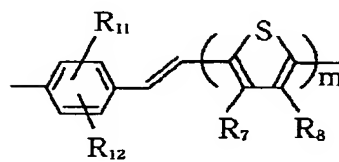
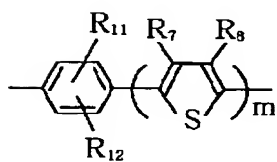
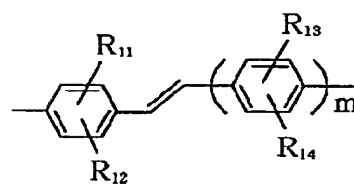
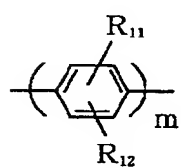
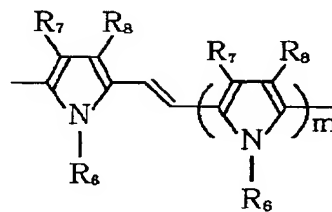
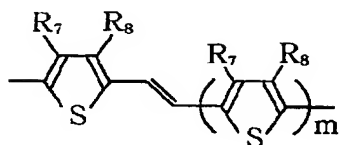
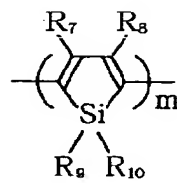
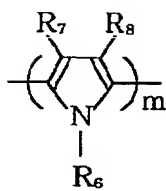
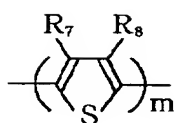
【0025】複素環基としては、チエニル基、ピロリル基、イミダジル基などの5員環複素環、ピリジル基、インドイル基、キノリル基、アクリジニル基などの単環および縮合環が挙げられる。

【0026】脂肪族カルボニル基としては、アセチル基、ブタノイル基、プロパノイル基などのアルキロイル基、ベンゾイル基、ナフトカルボニル基、アンスラニルカルボニル基などの芳香族カルボニル基などが挙げられる。複素環カルボニル基としては、ピリジルカルボニル基、キノリルカルボニル基などが挙げられる。

【0027】以上、R₁~R₅の具体例を述べたが、これらに限定されるものではない。Mは金属を表し、周期表における遷移元素のすべてが含まれる。好ましくは、Na、K、Ca、Al、Zn、Beが挙げられる。また、一般式[1]および[2]において、Rは下記の構造からなる基の群の中から選択される。

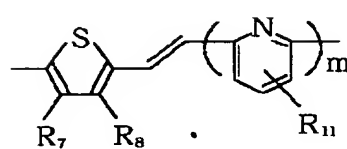
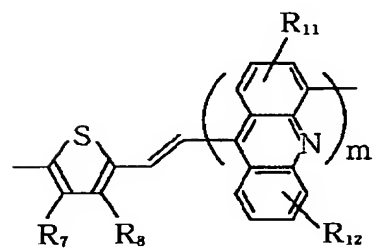
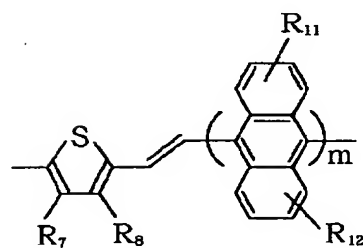
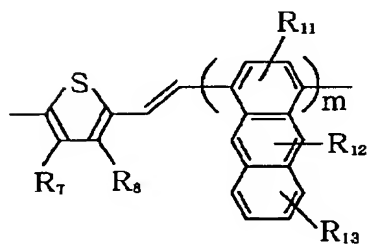
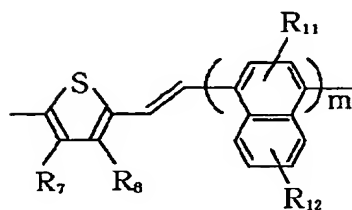
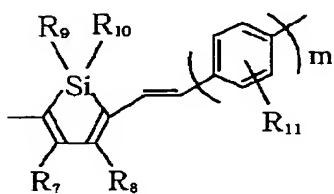
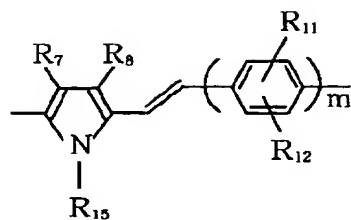
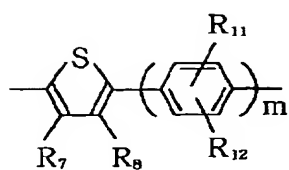
【0028】

【化12】



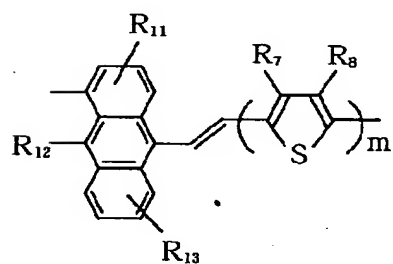
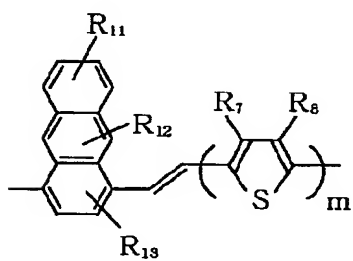
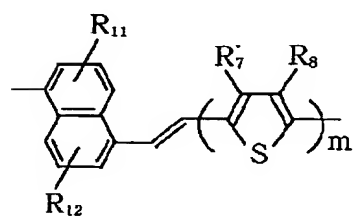
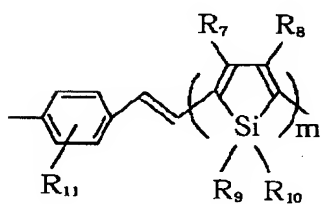
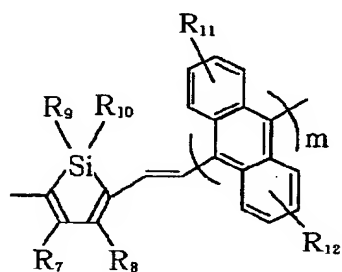
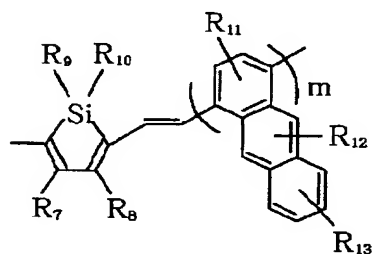
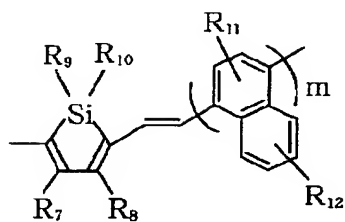
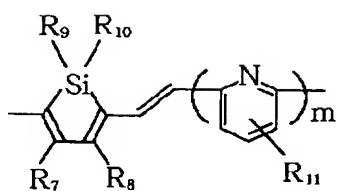
【0029】

【化13】



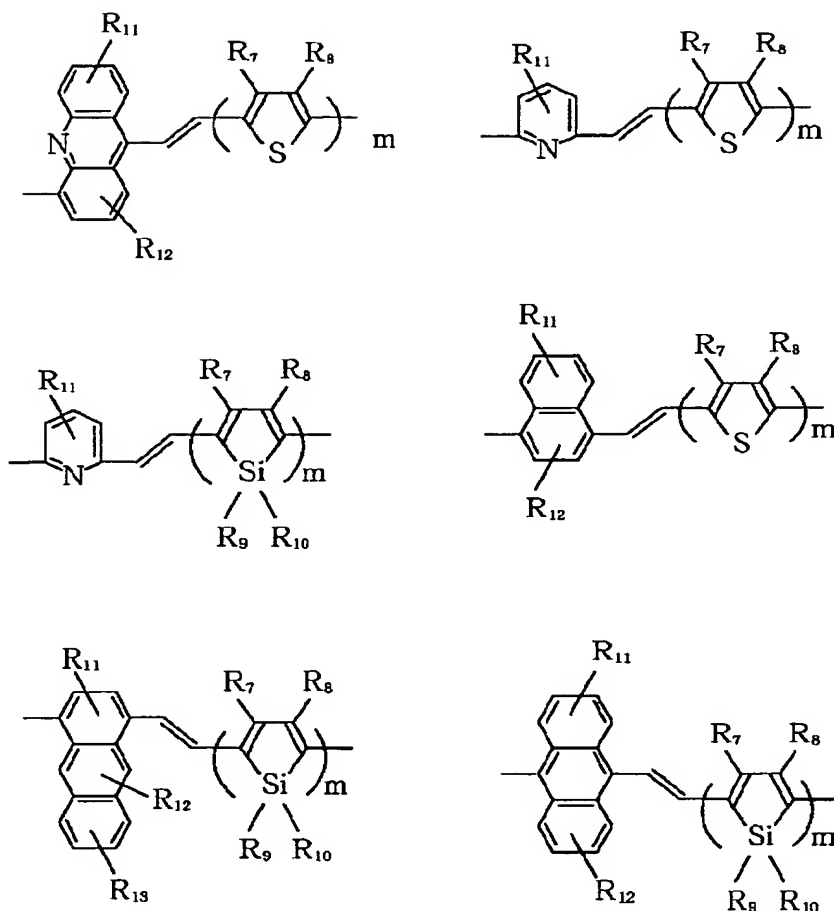
【0030】

【化14】



【0031】

【化15】



【0032】上記のRを表す基において、R₆は水素原子、アルキル基、アラルキル基を表す。アルキル基の例としてはメチル基、エチル基などの直鎖状アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基などの分岐状アルキル基挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。

【0033】R₇、R₈は水素原子、アルキル基、アリアル基、アラルキル基、ハロゲン原子またはニトロ基を表わし、両者とも同じでもよく異なっているもよい。アルキル基の例としてはメチル基、エチル基などの直鎖状アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基などの分岐状アルキル基が挙げられ、アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。

【0034】R₉、R₁₀は水素原子、アルキル基またはアラルキル基を表し、両者とも同じでもよく異なっているもよい。アルキル基の例としてはメチル基、エチル基などの直鎖状アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基などの分岐状アルキル基が挙げられ、アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。

【0035】R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、一級または2級の脂肪族アミノ基、1級または2級の芳香族アミノ基、脂肪族カルボニル基、芳香族カルボニル基、直鎖または分岐アルキル

基、置換または無置換の芳香族基、置換または無置換の複素環基を表わし、全てが異なっているもよく、一部異なっているもよい。

【0036】一級または2級の脂肪族アミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ベンジルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、メチルベンジルアミノ基など、1級または2級の芳香族アミノ基としては、アニリノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルトリルアミノ基、ジトリルアミノ基などが挙げられる。

【0037】脂肪族カルボニル基としては、アセチル基、イソブチロイル基、プロパノイル基など、芳香族カルボニル基としては、ベンゾイル基、ナフトイル基、アンソロイル基などが挙げられる。直鎖または分岐アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、ノニル基、イソブチル基、イソプロピル基などが挙げられる。

【0038】置換または無置換の芳香族基、置換または無置換の複素環基としては、フェニル、ナフチル、アンスラニルなどの単環および縮合芳香族基、ハロゲン置換フェニル基、トリル基、トシル基、ハロゲン置換ナフチル基、アルキル置換ナフチル基などが挙げられる。また、mは1～20の整数であり、好ましくは1～5の整

数である。

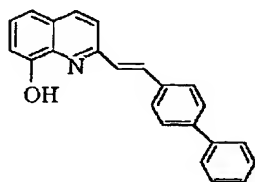
【0039】以下に、一般式〔1〕で示される化合物および一般式〔2〕で示される金属錯体についてその代表例を挙げる。しかし、これらの化合物に限定されるもの

ではない。

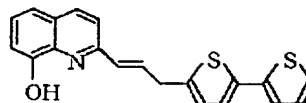
【0040】

【化16】

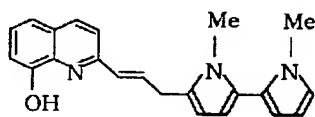
1-1



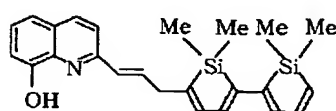
1-2



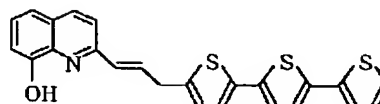
1-3



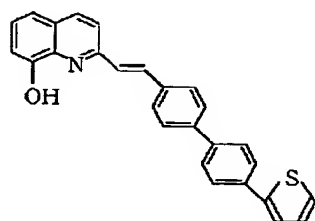
1-4



1-5



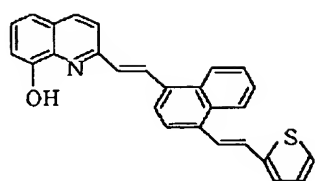
1-6



【0041】

【化17】

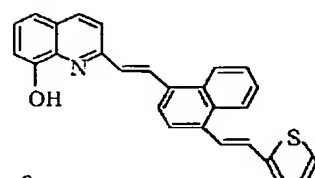
1-7



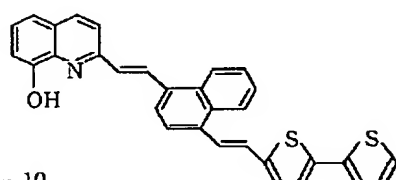
【0042】

【化18】

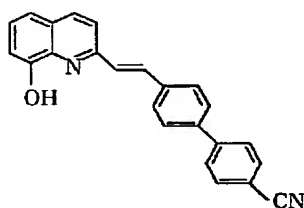
1-8



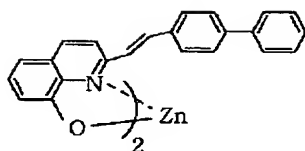
1-9



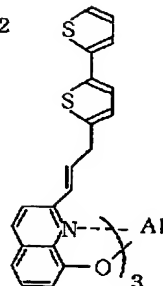
1-10



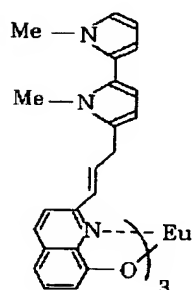
2-1



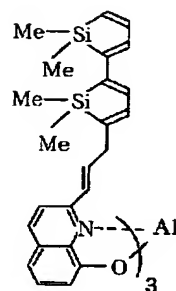
2-2



2-3



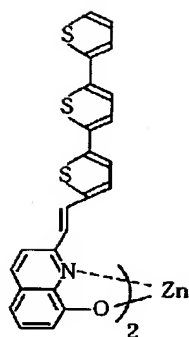
2-4



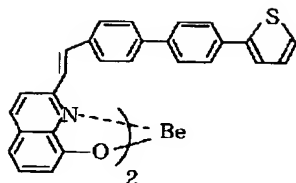
【0043】

【化19】

2-5



2-6



【0044】本発明の有機発光素子は、陽極及び陰極の

間に挟持された一または複数の、有機化合物からなる層を有し、前記有機化合物からなる層のうち少なくとも一層が前記一般式〔1〕で示される化合物および一般式〔2〕で示される金属錯体から選ばれた少なくとも一種（以下、「一般式〔1〕または／および一般式〔2〕で示される化合物」と記す）を含有する。

【0045】本発明の有機発光素子においては、上述の様な一般式〔1〕または／および一般式〔2〕で示される化合物を真空蒸着法や溶液塗布法等により陽極及び陰極の間に形成する。その有機層の厚みは $2\mu\text{m}$ より薄く、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ の厚みに薄膜化する事が好ましい。

【0046】以下、図面に沿って本発明を更に詳細に説明する。図1は本発明の有機発光素子の一例を示す断面図である。図1は基板1上に陽極2、発光層3及び陰極4を順次設けた構成のものである。ここで使用する発光素子はそれ自体でホール輸送能、エレクトロン輸送能及び発光性の性能を単一で有している場合や、それぞれの特性を有する化合物を混ぜて使う場合に有用である。

【0047】図2は本発明の有機発光素子の他の例を示す断面図である。図2は基板1上に陽極2、ホール輸送層5、電子輸送層6及び陰極4を順次設けた構成のものである。この場合は発光物質はホール輸送性かあるいは電子輸送性のいずれかあるいは両方の機能を有している

材料をそれぞれの層に用い、発光性の無い単なるホール輸送物質あるいは電子輸送物質と組み合わせて用いる場合に有用である。また、この場合、発光層3はホール輸送層5および電子輸送層6からなる。

【0048】図3は本発明の有機発光素子の他の例を示す断面図である。図3は基板1上に陽極2、ホール輸送層5、発光層3、電子輸送層6及び陰極4を順次設けた構成のものである。これはキヤリヤ輸送と発光の機能を分離したものであり、ホール輸送性、電子輸送性、発光性の各特性を有した化合物と適時組み合わせて用いられ極めて材料の選択の自由度が増すとともに、発光波長を異にする種々の化合物が使用出来る為、発光色相の多様化が可能となる。また更に中央の発光層にホールと電子（あるいは励起子）を有効に閉じ込めて発光効率の向上を図る事も可能になる。

【0049】本発明に用いられる一般式〔1〕または／および一般式〔2〕で示される化合物は、従来の化合物に比べいずれも極めて発光特性の優れた化合物であり、必要に応じて図1～図3のいずれの形態の発光素子でも

使用する事が可能である。

【0050】また、本発明に用いられる一般式〔1〕または／および一般式〔2〕で示される化合物は、構造によりホール輸送性あるいは電子輸送性のいずれかあるいは両方の性能を有し、図1～図3のいずれの形態の場合でも、前記一般式〔1〕または／および一般式〔2〕で示される化合物の単独または2種類以上を使用してもかまわない。

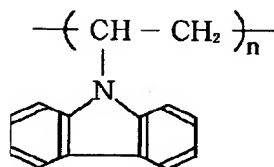
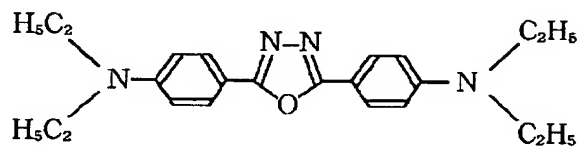
【0051】本発明においては、発光層構成成分として前記一般式〔1〕または／および一般式〔2〕で示される化合物を用いるものであるが、必要に応じて電子写真感光体分野等で研究されているホール輸送性化合物やこれ迄知られているホール輸送性発光体化合物（例えば表1～4に示される化合物等）あるいは電子輸送性化合物やこれ迄知られている電子輸送性発光体化合物（例えば表5～6に挙げられる化合物）を必要に応じて一緒に使用する事も出来る。

【0052】

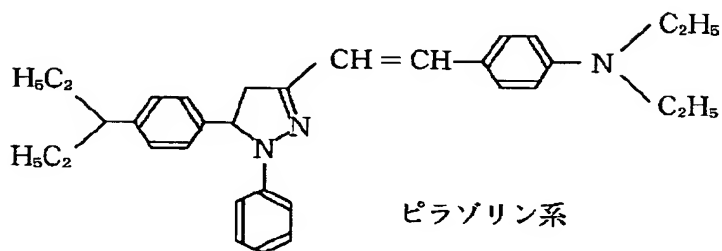
【表1】

ホール輸送性化合物

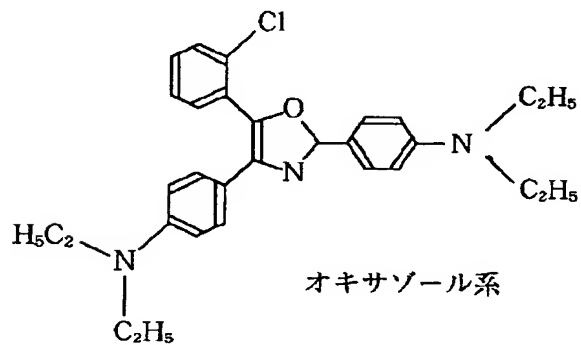
(ホール輸送体)

ポリ (N-ビニルカルバゾール)
(PVK)

オキサジアゾール系



ピラゾリン系



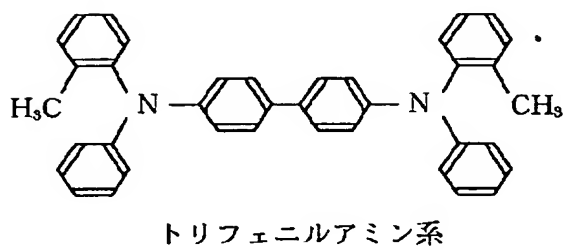
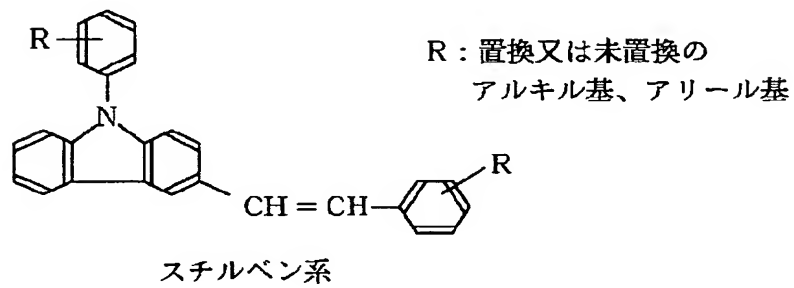
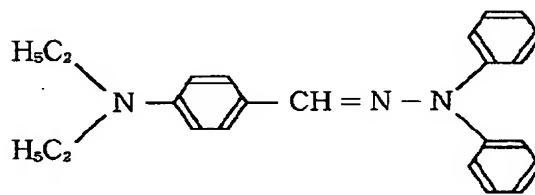
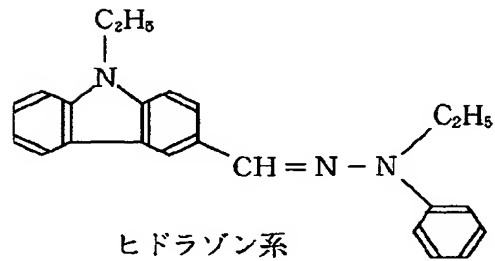
オキサゾール系

【0053】

【表2】

ホール輸送性化合物

(ホール輸送体)

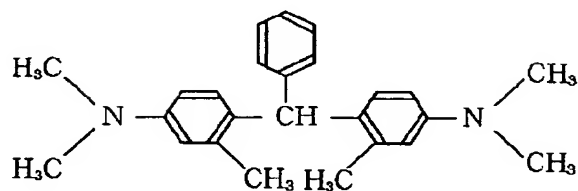


【0054】

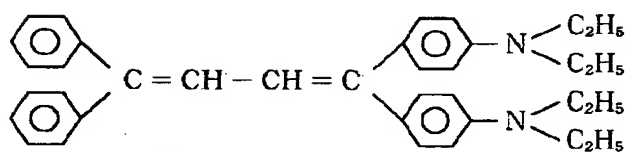
【表3】

ホール輸送性化合物

(ホール輸送体)



トリフェニルメタン系



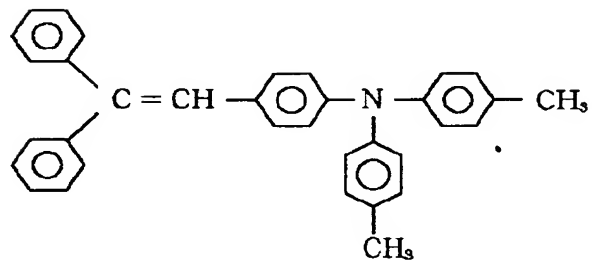
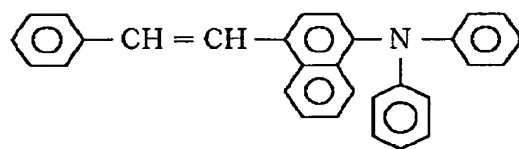
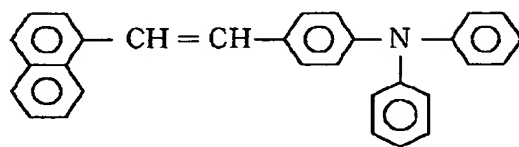
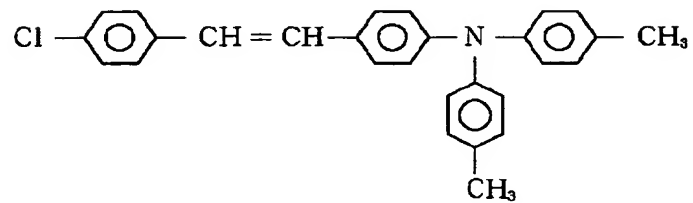
ブタジエン系

【0055】

【表4】

ホール輸送性化合物

(ホール輸送性発光体)

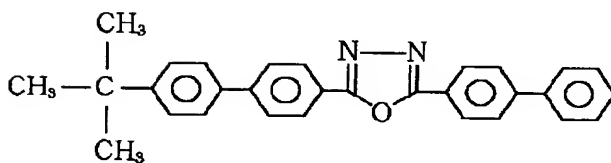
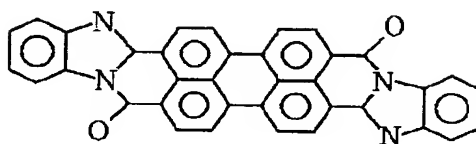
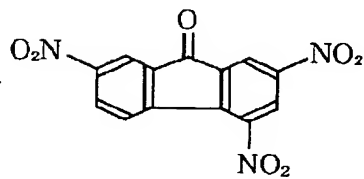


【0056】

【表5】

電子輸送性化合物

(電子輸送体)

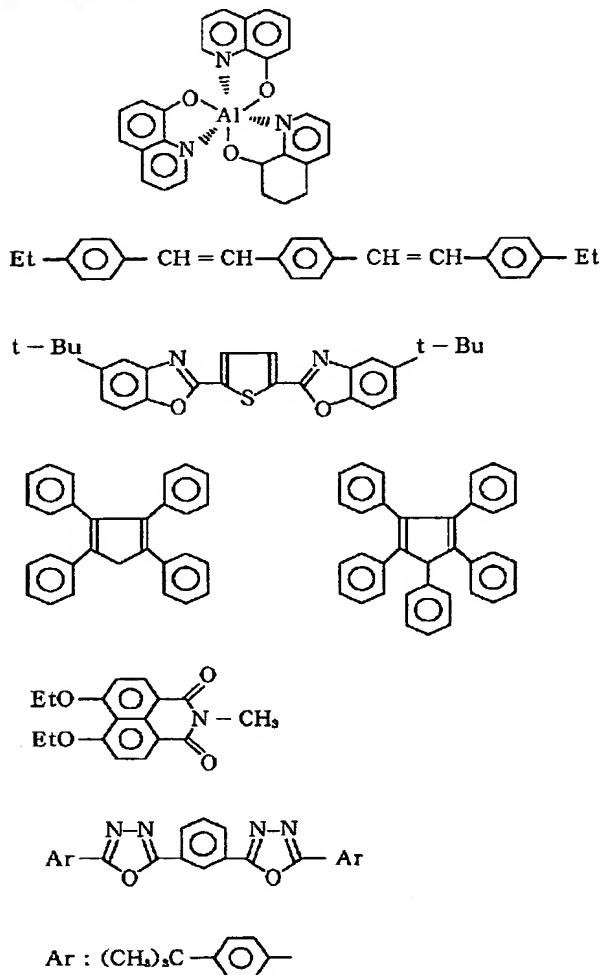


【0057】

【表6】

電子輸送性化合物

(電子輸送性発光体)



【0058】本発明の有機発光素子において、一般式〔1〕または／および一般式〔2〕で示される化合物を含有する層およびその他の有機化合物からなる層は、一般には真空蒸着あるいは適当な結着性樹脂と組み合わせて薄膜を形成する。

【0059】上記結着剤としては広範囲な結着性樹脂より選択でき、例えばポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリスルホン樹脂、尿素樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独または共重合体ポリマーとして1種または2種以上混合して用いても良い。

【0060】陽極材料としては仕事関数になるべく大きなものが良く、例えば、ニッケル、金、白金、パラジウム、セレン、レニウム、イリジウムやこれらの合金、あるいは酸化錫、酸化錫インジウム（ITO）、ヨウ化銅

が好ましい。またポリ（3-メチルチオフェン）、ポリフェニレンスルフィドあるいはポリピロール等の導電性ポリマーも使用出来る。

【0061】一方、陰極材料としては仕事関数が小さな銀、鉛、錫、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、マンガン、インジウム、クロムあるいはこれらの合金が用いられる。

【0062】また、陽極及び陰極として用いる材料のうち少なくとも一方は、素子の発光波長領域において50%より多くの光を透過する事が好ましい。また、本発明で用いる透明性基板としては、ガラス、プラスチックフィルム等が用いられる。

【0063】本発明の有機LED素子は、大面積化、薄型、軽量、高速動作、完全な固体デバイスという特徴を有し、高度な要求を満たす可能性のある有機発光素子である。

【0064】

【実施例】以下本発明を実施例によって具体的に説明する。

【0065】実施例1

ガラス基板上に酸化スズ-インジウム (ITO) をスパッタ法にて100nmの膜厚で製膜したものを透明支持基板として用いた。この基板を洗浄後、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-(1, 1'-ビフェニル) 4, 4'-ジアミン (TPD) を膜厚65nm、前記例示化合物No. 1-1を膜厚65nm、さらにMg/Ag合金を10/1の比率で膜厚150nmに順次真空蒸着することによりEL素子を作成した。なお蒸着時の真空度は $3 \sim 5 \times 10^{-6}$ torr、成膜スピードは有機層が0.2~0.3nm/sec、金属電極については1nm/secとした。

【0066】このようにして得られた素子に、ITO電極を陽極、Mg/Ag電極を陰極として直流電圧を印加すると、7Vの印加電圧で電流密度5.3mA/cm²

の電流が素子に流れ、200cd/m²の輝度で緑がかった青色の発光が得られた。また、窒素雰囲気下で電流密度を5mA/cm²に保ち100時間電圧を印加した場合、初期輝度180cd/m²から100時間後150cd/m²と輝度劣化は非常に小さかった。

【0067】実施例2~6

上記実施例1で用いた例示化合物No. 1-1の代わりに、前記例示化合物No. 1-2、1-3、1-4、1-9、1-10を用いた他は実施例1と同様に素子を作成した。

【0068】そして、それらの得られた素子に、電流密度12mA/cm²の電流を100時間流した。その時の結果を以下の表7に示す。

【0069】

【表7】

表 7

| 実施例 | 例示化合物 No. | 初 期 | | 100時間後 | |
|-----|--------------|-------------|----------------------------|-------------|----------------------------|
| | | 印加電圧 (V) | 輝度 (cd/m ²) | 印加電圧 (V) | 輝度 (cd/m ²) |
| 2 | 1-2 | 7.0 | 230 | 7.0 | 180 |
| 3 | 1-3 | 7.0 | 270 | 7.0 | 230 |
| 4 | 1-4 | 7.0 | 210 | 7.0 | 160 |
| 5 | 1-9 | 7.0 | 400 | 7.0 | 370 |
| 6 | 1-10 | 7.0 | 420 | 7.0 | 330 |

【0070】比較例1~3

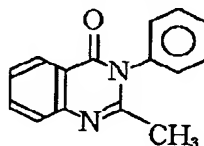
上記実施例1で用いた例示化合物No. 1-1の代わりに、下記構造式の化合物を用いた他は実施例1と同様に

素子を形成した。

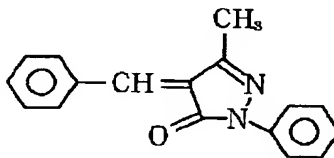
【0071】

【化20】

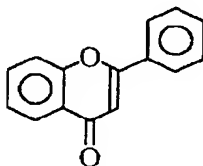
比較化合物 No.1



比較化合物 No.2



比較化合物 No.3



【0072】その様にして形成した各素子の陽極と陰極をリード線で結び直流電源を接続し、実施例1と同様に10Vの電圧を印加した時に素子に流れた電流密度及び

光出力の結果を以下の表8に示す。

【0073】

【表8】

表 8

| 比較例 | 比較化合物 No. | 初 期 | |
|-----|--------------|----------------------------|-------------------------|
| | | 電流密度 (mA/cm ²) | 輝度 (cd/m ²) |
| 1 | 1 | 5.8 | 3 |
| 2 | 2 | 5.5 | 10 |
| 3 | 3 | 1.2 | 発光せず |

【0074】表7及び表8から明らかな様に、本発明における化合物を用いた電界発光素子は、比較化合物を用いた電界発光素子に比べて輝度において極めて優れている事が分かる。

【0075】実施例7

前記例示化合物No. 1-2を0.075g、ポリビニルカルバゾール(PVK)0.10gをクロロホルム10mlに溶解し塗工液を調整した。この塗工液を、透明電極として酸化スズ-インジウム(ITO)被膜(膜厚100nm)を形成したガラス基板の透明電極上に、スピコート法(回転数2000rpm)にて塗布し、厚さ125nmの層を形成した。その上にMg/In合金を5/1の比率で真空蒸着し厚さ150nmの金属電極を形成した。

【0076】このようにして作成した素子に、ITO電極を陽極、Mg/In電極を陰極として直流電圧を印加すると、10Vの印加電圧で8.3mA/cm²の電流

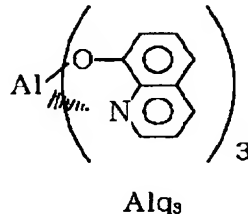
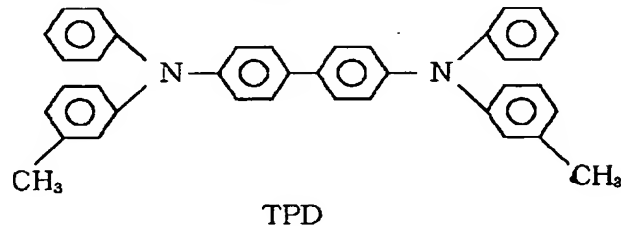
が流れ、300cd/m²の輝度で黄色の発光が得られた。さらに印加電圧を20Vまで上げると、95mA/cm²の電流が流れ1900cd/m²の輝度を示した。

【0077】実施例8

透明電極として酸化スズ-インジウム(ITO)被膜(膜厚100nm)を形成したガラス基板の透明電極上に、下記に示されるホール輸送化合物(TPD)からなるホール輸送層(膜厚50nm)、前記例示化合物No. 2-2からなる発光層(膜厚15nm)、下記に示される電子輸送化合物(Alq₃)からなる電子輸送層(膜厚50nm)、そしてMg/Ag(10/1)合金からなる陰極(膜厚150nm)を順次真空蒸着により形成し、図3に示すような素子を作成した。

【0078】

【化21】



【0079】このようにして作成した素子に、ITO電極を陽極、Mg/Ag電極を陰極として直流電圧を印加すると、7Vの印加電圧で21mA/cm²の電流が流れ630cd/m²の輝度で朱色の発光が得られた。

【0080】実施例9

透明電極として酸化スズ-インジウム(ITO)被膜(膜厚100nm)を形成したガラス基板の透明電極上に、ホール輸送化合物(TPD)からなるホール輸送層

を膜厚65nmに、前記例示化合物No. 2-5および電子輸送化合物(Alq₃)の重量比1:20からなる電子輸送及び発光層を膜厚65nmに、そしてAlからなる陰極を膜厚150nmに順次真空蒸着により形成し、図2に示すような素子を作成した。

【0081】このようにして作成した素子に、ITO電極を陽極、Al電極を陰極として直流電圧を印加すると、10Vの印加電圧で10mA/cm²の電流が流

れ、 $3000\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度で赤色の発光が得られた。

【0082】実施例10

前記例示化合物No. 2-6を0.02g、ホール輸送化合物(TPD)を0.10g、電子輸送化合物(A1q₃)を0.10g及びポリカーボネート樹脂(重量平均分子量35,000)0.30gをテトラヒドロフラン50mlに分散溶解し塗工液を調整した。この塗工液を透明陽極として酸化錫-インジウム(ITO)被膜(膜厚100nm)を形成したガラス基板の透明陽極上にディップコート法により塗布し厚さ150nmの層を形成した。そしてその上にアルミニウムを真空蒸着し厚さ150nmの陰極を形成し素子を作成した。

【0083】この様にして作成した素子の陽極と陰極をリード線で結び直流電源を接続し18Vの電圧を印加した所、電流密度 $25\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が素子に流れ、 $1800\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度で黄緑色の発光が確認された。

【0084】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明の一般式

【1】または／および一般式【2】で示される化合物を用いた発光素子は、低い印加電圧で極めて輝度の高い発光を得ることができ且つ耐久性にも極めて優れている。また素子の作成も真空蒸着あるいはキャスト法等で作成でき比較的安価で大面積の素子を容易に作成する事が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機発光素子の一例を示す断面図である。

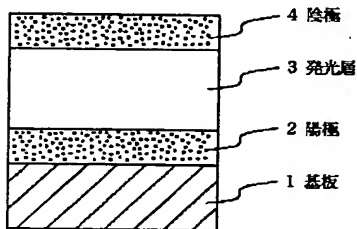
【図2】本発明の有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図3】本発明の有機発光素子の他の例を示す断面図である。

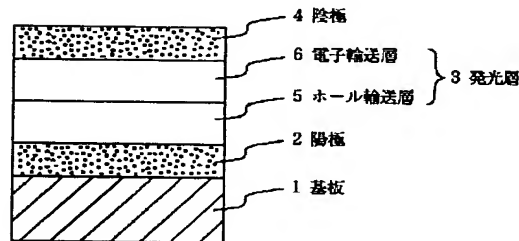
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 発光層
- 4 陰極
- 5 ホール輸送層
- 6 電子輸送層

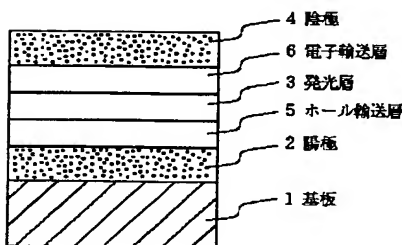
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 橋本 雄一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 真下 精二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB11 CA01 CB01 CC00
DA01 DB03 EB00 FA01 FA03

THIS PAGE BLANK (USPTO)